

(19)

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

4 - F 104801

(3)



(11) EP 0 867 476 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
30.09.1998 Bulletin 1998/40

(51) Int Cl. 6: C08L 101/00

(21) Numéro de dépôt: 98400590.0

(22) Date de dépôt: 12.03.1998

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorité: 24.03.1997 FR 9703555

(71) Demandeur: INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE
92500 Rueil Malmaison (FR)

(72) Inventeurs:

- Garhberlin, Yves
69300 Caluire (FR)
- Gonzales, Serge
69150 Decines (FR)
- Hauviller, Frédérique
69230 Saint Genis Laval (FR)

(54) Mélange de polymères thermoplastiques présentant des propriétés mécaniques améliorées

(57) Composition de polymères thermoplastiques contenant au moins deux polymères distincts, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un polymère P1 comportant au moins une fonction réactive et au moins une polyoléfine P2 modifiée contenant au moins un cycle succinimide substitué sur l'azote par un groupement réactif, ledit cycle étant supporté soit par la chaîne principale, soit par une chaîne latérale, et éventuellement

au moins un troisième polymère P3 choisi dans le groupe formé par les polymères et les copolymères obtenus par polymérisation d'un ou plusieurs composés oléfiniques. Mélange de polymères comportant au moins une composition définie ci-dessus et au moins un autre polymère P5 identique ou différent du polymère P3 et éventuellement au moins un autre polymère P6 identique ou différent du polymère P1.

Description

L'invention est relative à une composition de polymères constituée d'une polyoléfine modifiée et d'un polymère comportant au moins une fonction réactive, permettant la fabrication dans des matériaux de transformation conventionnels de tubes ou de récipients présentant en particulier des propriétés mécaniques améliorées.

5 L'invention a également pour objet des mélanges de polymères contenant une composition selon l'invention comme agent compatibilisant pour des polymères incompatibles.

10 Il a été décrit dans l'art antérieur, par exemple dans le document de brevet US-A-3 373 222, des compositions de polymères contenant en particulier une polyoléfine et un polyamide, qui ont en présence d'un copolymère à base d'éthylène et d'acide acrylique ou méthacrylique des propriétés mécaniques supérieures à celles des mélanges polyéthylène-polyamide préparés en l'absence de copolymère éthylène-acide acrylique (ou méthacrylique). Les procédés de mise en œuvre des compositions ainsi constituées sont l'extrusion ou l'extrusion-soufflage.

15 Dans le document de brevet EP-A-15 556, il est décrit un procédé de fabrication d'objets ayant une structure lamellaire dispersée avec des compositions contenant une polyoléfine, un second polymère de type polyamide incompatible avec la polyoléfine et un copolymère d'éthylène contenant des groupements acides, anhydrides ou esters, soit dans la chaîne principale, soit sous forme grafteds (de chaînons pendents). Dans ce cas, le mélange est décrit comme hétérogène, avec une phase continue polyoléfinique et une phase dispersée polyamide sous forme de lamelles orientées dans le plan de la paroi de l'objet. Cette orientation est obtenue par un étirement important (100 à 500%) dans deux directions de l'espace, de la phase polymère à chaud, suivi d'une trempe. L'épaisseur des lamelles de polyamide 20 ainsi obtenues est comprise entre 0,5 et 50-10⁻⁶ mètre (voir en particulier les documents de brevets EP-A-95 349 et 90 554).

25 Dans ce type de composition, l'agent utilisé pour améliorer les propriétés mécaniques du mélange obtenu est généralement un copolymère d'éthylène et d'acide organique de type acide fumarique ou adipique (voir en particulier les documents de brevets EP-A-95 349, 90 554 et 15 556), ainsi que d'acide acrylique ou d'anhydride maléique (voir en particulier les documents de brevets US-A-3 373 222, 3 373 223, 3 373 224 et 4 444 817).

30 On connaît également des compositions de polyamide associé à des copolymères ou terpolymères à base d'éthylène, d'ester acrylique ou méthacrylique et d'acide acrylique ou méthacrylique ou d'anhydride maléique. La présence des copolymères ou terpolymères dispersés sous forme nodulaire dans une phase continue polyamide confère à cette dernière une résistance à l'impact améliorée (voir en particulier le document de brevet DE-A-2 551 023).

35 Les références précédentes, représentatives de l'état actuel des développements industriels dans le domaine des alliages de résines thermoplastiques en général et des mélanges polyéthylène-polyamide en particulier, font apparaître l'intérêt de l'utilisation de copolymères, c'est-à-dire de polymères composés de deux monomères différents, comme agents favorisant l'adhérence entre les deux phases constituées des deux polymères incompatibles. Or, on a maintenant découvert, de manière surprenante, que l'incorporation de certains polymères modifiés, dans des compositions et/ou des mélanges de polymères incompatibles permettait d'obtenir une amélioration sensible des propriétés physico-chimiques et mécaniques de la composition obtenue par comparaison avec les mélanges binaires.

40 Les compositions de l'invention peuvent être définies d'une manière générale comme des compositions de polymères thermoplastiques contenant au moins deux polymères distincts, c'est-à-dire au moins un polymère P1 comportant au moins une fonction réactive et au moins une polyoléfine P2 modifiée contenant au moins un cycle succinimide substitué sur l'azote par un groupement réactif, ledit cycle étant supporté soit par la chaîne principale, soit par une chaîne latérale.

45 Des compositions particulières rentrant dans le cadre de la présente invention comprendront au moins un troisième polymère P3 choisi dans le groupe formé par les polymères et les copolymères obtenus par polymérisation d'un ou plusieurs composés oléfiniques. Dans une forme préférée de réalisation, ce troisième polymère est une polyoléfine. Cette polyoléfine est habituellement choisie dans le groupe formé par les polyoléfines obtenues à partir d'au moins un monomère insaturé choisi dans le groupe formé par les composés comportant une ou plusieurs insaturations et de préférence choisie dans le groupe formé par l'éthylène, le propène, les butènes et les norbornènes. Parmi ces polyoléfines, on peut citer les polyéthylènes, les polypropylènes, les polybutylènes et les copolymères de ces composés. On utilise le plus souvent des polyéthylènes ou des copolymères d'éthylène constitués d'au moins 90 % d'éthylène et d'au plus 10 % d'une oléfine en C3 à C8. On utilise en particulier du polyéthylène désigné par les hommes du métier par le terme «polyéthylène haute densité» ayant de préférence une densité d'environ 0,9 à environ 0,97 et un indice de fusion mesuré selon la norme ASTM D 1238 d'environ 0,2 à environ 100 (mesure effectuée sous 19,6 kg à 190 °C).

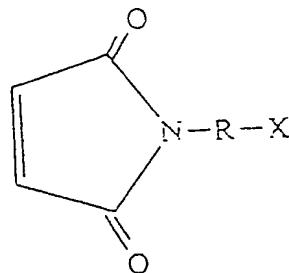
50 Le polymère P1 comportant au moins une fonction réactive est habituellement un polymère choisi dans le groupe formé par les polyesters, les polymères à cristaux liquides, les polycarbonates, les polyamides, les copolyamides, les polyuréthanes, les polyacétals, les alcools polyvinyliques, les copolymères éthylène-alcool vinylique, les copolymères d'oléfines et de dérivés vinyliques fonctionnalisés, tels que par exemple les copolymères éthylène-acide acrylique. On utilise souvent comme polymère à fonction réactive les polyesters et les polyamides et de préférence les polyesters. Parmi les polyesters que l'on utilise dans le cadre de la présente invention, on peut citer les homopolyesters et les

5 copolymers. Ces polyesters sont habituellement obtenus par polycondensation d'au moins un composé comportant au moins deux fonctions acides carboxyliques avec au moins un composé comportant deux fonctions hydroxyle, ou par polycondensation d'au moins un composé comportant au moins une fonction hydroxyle et au moins une fonction acide carboxylique, ou par polycondensation d'au moins un composé de chacune de ces catégories. Sans vouloir être limitatif, on peut citer à titre d'exemples de diacides utilisables pour former les polyesters l'acide téréphthalique, l'acide isophthalique, les acides naphtalènedicarboxyliques, les acides diphényldicarboxyliques, les acides diphénylétherdicarboxyliques, les acides diphénylethanedicarboxyliques les acides cyclohexanedicarboxyliques, les acides adipique, subérique, sébacique, azélaïque, malonique, glutarique et pimélique, chacun de ces acides pouvant comporter des substituants alkyl, alkoxy ou halogènes. Sans vouloir être limitatif, on peut citer à titre d'exemples de composés dihydroxylés utilisables pour former les polyesters l'éthylèneglycol, les propylèneglycols, les butanediols, le néopentylglycol, l'hydroquinone, le résorcinol, les naphtalènediols, les dihydroxydiphényléthers, les cyclohexane-diols, les bishydroxyphényl alcanes, dont le 2,2-bis(4-hydroxyphényl)-propane (bis-phénol-A), les polyoxyalkylèneglycols et les dérivés substitués de ces composés par un ou plusieurs groupes alkyl, alkoxy ou halogènes. Sans vouloir être limitatif, on peut citer à titre d'exemples de composés hydroxycarboxyliques utilisables pour former les polyesters les acides hydroxybenzoïques, les acides hydroxynaphtoïques, et les dérivés substitués de ces composés par un ou plusieurs groupes alkyl, alkoxy ou halogènes. Parmi les polyesters, on préfère le plus souvent employer des polyesters comportant des fonctions esters liées à un cycle aromatique et en particulier le polybutylène téréphthalate. Parmi les polyamides et les copolyamides que l'on utilise dans le cadre de la présente invention, on peut citer ceux qui sont obtenus par des réactions bien connues d'un diacide sur une diamine ou d'un aminoacide ou d'un lactame sur lui-même. On peut citer par exemple comme acides carboxyliques, l'acide téréphthalique, l'acide isophthalique, les acides naphtalènedicarboxyliques, les acides diphényldicarboxyliques, les acides diphénylétherdicarboxyliques, les acides diphénylethanedicarboxyliques les acides cyclohexanedicarboxyliques, les acides adipique, subérique, sébacique, azélaïque, malonique, glutarique et pimélique et comme amines primaires, les tétraméthylène-diamine, pentaméthylène-diamine, hexaméthylène-diamine, octaméthylène-diamine ; comme lactames et aminoacides, on peut citer par exemple le caprolactame (pour former le polyamide 6) et l'acide amino-undécanoïque (pour former le polyamide 11). Les polyamides considérés plus particulièrement sont par exemple les polyamides 4 à 12 et les polyamides 6-6, 5-6, 4-10, 5-10, 6-10. On utilisera de préférence les polyamides 6 et 11.

30 La polyoléfine modifiée entrant dans les compositions de la présente invention peut être définie comme étant le produit résultant de la réaction d'au moins une polyoléfine, d'au moins un composé comportant un cycle maléimide substitué sur l'azote par un groupement réactif de formule $-R-(X)_n$, dans laquelle X représente un groupement réactif, n un nombre entier positif égal ou supérieur à 1 et R est un reste comportant au moins un atome de carbone, et d'au moins un polyépoxyde contenant dans sa molécule au moins deux groupes époxydes. Le plus souvent n est égal à 1 et dans ce cas le composé comportant un cycle maléimide utilisé dans le cadre de la présente invention est représenté par la formule (I) ci-après :

35

40



45

50 Le groupe réactif -X est habituellement choisi parmi le groupe hydroxyle, un groupe carboxylique, un groupe carboxamide, un groupe halogénure d'acide carboxylique, un groupe thiol, un groupe thiocarboxylique, un groupe amino, un halogène, un groupe époxy, un groupe carboxylique estérifié dont la partie ester comporte un groupe réactif. Dans le cas où plusieurs groupes -X sont présents, ils peuvent être identiques entre eux ou différents.

55 On utilise très souvent des composés comportant un groupe réactif choisi parmi le groupe carboxylique, le groupe carboxamide, un groupe halogénure d'acide et par exemple un groupe chlorure d'acide carboxylique. Le groupe préféré est le groupe carboxylique.

Le groupe -R- est habituellement choisi parmi les groupes hydrocarbonés aliphatiques, saturés ou insaturés, substitués ou non, les groupes aromatiques substitués ou non substitués. On préfère généralement des groupes non substitués et le plus souvent des groupes comportant au moins un noyau aromatique. A titre d'exemples de groupes que

l'on trouve très fréquemment, on peut citer les groupes benzéniques reliés en ortho, méta ou para, d'une part à l'atome d'azote et d'autre part au groupe réactif -X. On utilise le plus souvent la forme liée en para ou celle liée en méta.

Les polyoléfines utilisées pour fabriquer les polyoléfines modifiées employées dans le cadre de la présente invention peuvent être n'importe quelles polyoléfines bien connues des hommes du métier. On utilisera de préférence des polyoléfines obtenues à partir d'au moins un monomère insaturé comportant une ou plusieurs insaturations, le plus souvent choisi dans le groupe formé par l'éthylène, le propène, les butènes et les norbornènes. Ainsi, ces polyoléfines peuvent-elles être formées par homopolymérisation ou copolymérisation d'au moins deux monomères.

Dans une forme particulièrement préférée, la polyoléfine sera choisie dans le groupe formé par les polyéthylènes haute densité et les copolymères d'éthylène constitués de préférence d'au moins 90 % d'éthylène et d'au plus 10% d'une oléfine en C3 à C8. On utilisera plus particulièrement les polyéthylènes haute densité ayant de préférence une densité d'environ 0,90 à environ 0,97 et un indice de fusion mesuré selon la norme ASTM D-1238 d'environ 0,2 à environ 100 (mesure effectuée sous 19,6 kg à 190 °C).

Le polyépoxyde contenant dans sa molécule au moins deux groupes époxydes est le plus souvent choisi dans le groupe formé par les polyépoxydes aliphatiques, les polyépoxydes cycloaliphatiques et les polyépoxydes aromatiques. A titre d'exemples de composés très souvent employés, on peut citer le diglycidyléther du bis-phénol-A ou celui du bis-phénol-F, le triglycidylétherisocyanurate et/ou le tri-glycidyléther-cyanurate et/ou le triglycidyl-cyanurate et/ou le triglycidyl-isocyanurate ou les mélanges d'au moins deux de ces composés. Les composés époxydés comprenant au moins deux groupes époxydes cités dans le brevet US-A-4 921 047 sont également utilisables dans le cadre de la présente invention. L'enseignement de ce brevet doit être considéré comme partie intégrante de la présente description du seul fait de sa mention. On peut aussi avantageusement utiliser des polyépoxydes substitués par des atomes d'halogènes et en particulier par du chlore et/ou du brome.

Les polyoléfines modifiées employées dans le cadre de la présente invention sont habituellement préparées par deux méthodes distinctes. La première méthode consiste en la mise en contact de la polyoléfine à l'état fondu avec au moins un composé comportant un cycle maléimide substitué sur l'azote par un groupement réactif et au moins un composé contenant dans sa molécule au moins deux groupes époxydes au sein d'un mélangeur ou dans une extrudeuse de manière à former un produit P4 qui correspond à l'oléfine modifiée que l'on utilise pour fabriquer les compositions de la présente invention. Cette préparation peut être effectuée avec ou sans amorceur radicalaire. A titre d'exemples d'amorceurs radicalaires, on peut citer les peroxydes. Dans le cadre de la présente invention, on préfère habituellement travailler sans amorceur radicalaire. Cette possibilité de formation sans amorceur radicalaire de polymères contenant un cycle succinimide substitué sur l'azote par un groupement réactif, ledit cycle étant supporté soit par la chaîne principale, soit par une chaîne latérale, est un avantage certain qui permet d'éviter les risques de coupures et les risques de réticulation du polymère. La température de la réaction est habituellement comprise entre environ la température de fusion de la polyoléfine et environ 300 °C. Le plus souvent cette température est d'environ 200 °C à environ 260 °C. La durée de la réaction est relativement faible et ne dépasse pas habituellement 10 minutes. On préfère habituellement utiliser le système par extrusion-réaction, qui donne de très bons résultats.

La deuxième méthode de préparation des polyoléfines modifiées (produit P4) employées dans le cadre de la présente invention consiste, dans une étape a1), en la mise en contact de la polyoléfine à l'état fondu avec au moins un composé comportant un cycle maléimide substitué sur l'azote par un groupement réactif au sein d'un mélangeur ou dans une extrudeuse, puis, dans une étape a2), en l'introduction au sein du mélangeur ou dans l'extrudeuse d'au moins un composé contenant dans sa molécule au moins deux groupes époxydes. Cette préparation peut être effectuée avec ou sans amorceur radicalaire. A titre d'exemples d'amorceurs radicalaires, on peut citer les peroxydes. Dans le cadre de la présente invention, on préfère habituellement travailler sans amorceur radicalaire. Cette possibilité de formation sans amorceur radicalaire de polymères contenant un cycle succinimide substitué sur l'azote par un groupement réactif, ledit cycle étant supporté soit par la chaîne principale, soit par une chaîne latérale, est un avantage certain qui permet d'éviter les risques de coupures et les risques de réticulation du polymère. La température de la réaction dans l'étape a1) comme dans l'étape a2) est habituellement comprise entre environ la température de fusion de la polyoléfine et environ 300 °C. Le plus souvent cette température est d'environ 200 °C à environ 260 °C. La durée de la réaction est relativement faible et ne dépasse pas habituellement 10 minutes pour chacune des étapes. On préfère habituellement utiliser le système par extrusion-réaction, qui donne de très bons résultats. La température est le plus souvent identique dans les deux étapes.

Les compositions selon l'invention peuvent ainsi être préparées selon deux méthodes distinctes. La première méthode consiste à mettre en contact une polyoléfine à l'état fondu, au moins un polymère comportant au moins une fonction réactive, au moins un composé comportant un cycle maléimide substitué sur l'azote par un groupement réactif et au moins un polyépoxyde contenant dans sa molécule au moins deux groupes époxydes au sein d'un mélangeur ou dans une extrudeuse. La température de la mise en contact est habituellement comprise entre environ la température de fusion du polymère fondant le plus haut entrant dans la composition et environ 300 °C. Le plus souvent cette température est d'environ 200 °C à environ 260 °C. La durée de la réaction est relativement faible et ne dépasse pas habituellement 10 minutes. On préfère habituellement utiliser le système par extrusion-réaction, qui donne de très

bons résultats.

La deuxième méthode consiste à mettre en contact au sein d'un mélangeur ou dans une extrudeuse le produit P4 avec au moins un polymère à fonction réactive tel que défini ci-avant. La température de la mise en contact est habituellement comprise entre environ la température de fusion du produit P4 ou du polymère fondant le plus haut entrant dans la composition et environ 300 °C. Le plus souvent cette température est d'environ 200 °C à environ 260 °C. La durée de la réaction est relativement faible et ne dépasse pas habituellement 10 minutes. On préfère habituellement utiliser le système par extrusion-réaction, qui donne de très bons résultats.

La présente invention à également pour objet des mélanges de polymères comprenant au moins l'une des compositions décrites ci-avant et au moins un polymère P5, identique ou différent du polymère P3, choisi habituellement dans le groupe formé par les polymères et les copolymères obtenus par polymérisation d'un ou plusieurs composés oléfiniques. Selon une forme préférée de l'invention le polymère P5 est une polyoléfine habituellement choisie parmi les polyoléfines citées ci-avant. On utilisera par exemple une polyoléfine choisie dans le groupe formé par les polyoléfines obtenues à partir d'au moins un monomère insaturé choisi dans le groupe formé par les composés comportant une ou plusieurs insaturations et de préférence choisi dans le groupe formé par l'éthylène, le propène, les butènes et les norbornènes. On utilisera très avantageusement une polyoléfine haute densité choisie parmi celles citées ci-avant.

La présente invention à également pour objet des mélanges de polymères comprenant au moins l'une des compositions décrites ci-avant et au moins un polymère P6, identique ou différent du polymère P1, comportant au moins une fonction réactive choisi habituellement parmi les polymères à fonction réactive cités ci-avant. Selon une forme préférée de l'invention le polymère P6 est choisi dans le groupe formé par les polyesters, les polymères à cristaux liquides, les polycarbonates, les polyamides, les polyacétals, les alcools polyvinylques, les copolymères éthylène-alcool polyvinylque, les copolymères d'oléfines et de dérivés vinyliques fonctionnalisés. On utilise le plus souvent un polymère P6 choisi dans le groupe formé par les polyesters et les polyamides tels que par exemple l'un de ceux mentionnés ci-avant. Dans une forme particulièrement préférée on utilisera un polyester.

La présente invention concerne aussi des mélanges de polymères comprenant au moins l'une des compositions décrites ci-avant, au moins un polymère P5, identique ou différent du polymère P3, et au moins un polymère P6, identique ou différent du polymère P1.

La proportion de polyoléfine modifiée P2 entrant dans les compositions ou dans les mélanges selon l'invention est habituellement d'environ 0,01 % à environ 99 % en poids. Cette proportion est souvent d'environ 0,1 % à environ 90 % en poids et le plus souvent d'environ 0,2 % à environ 75 % en poids. Dans le cas de compositions ne contenant que les polymères P1 et P2, la quantité de P1 est le complément à 100 % en poids par rapport à la quantité de P2 employée. Lorsque la composition (ou les mélanges) comprend en outre au moins un autre polymère P3 ou au moins deux autres polymères P3 et P5, la quantité de ce polymère P3 ou de la somme des polymères P3 et P5 est habituellement d'environ 1 % à environ 95 % en poids et souvent d'environ 5 % à environ 90 % en poids et la quantité du polymère P1 est d'environ 1 % et 75 % et souvent d'environ 5 % à environ 60 %. Lorsque la composition (ou les mélanges) comprend en outre au moins un autre polymère P6, la quantité de ce polymère P6 ou de la somme des polymères P1 et P6 est habituellement d'environ 1 % à environ 75 % en poids et souvent d'environ 5 % à environ 60 %. Lorsque la composition (ou les mélanges) comprend en outre au moins un autre polymère P3 et au moins deux autres polymères P5 et P6, la quantité de ce polymère P3 ou de la somme des polymères P3 et P5 est habituellement d'environ 1 % à environ 95 % en poids et souvent d'environ 5 % à environ 90 % en poids et la quantité de ce polymère P6 ou de la somme des polymères P1 et P6 est habituellement d'environ 1 % à environ 75 % en poids et souvent d'environ 5 % à environ 60 %. Dans tous les cas, la somme des quantités de polymères présents dans la composition ou dans les mélanges selon l'invention est égale à 100 % en poids.

La description complète de toutes demandes, tous brevets et publications, cités ci-dessus et ci-dessous, et de la demande française correspondante 97/03555, déposée le 24/03/97 est incluse par référence dans la présente description.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée.

Exemple 1

Dans cet exemple, on décrit la préparation d'une composition de polymères selon l'invention en utilisant une extrudeuse corotative bi-vis CLEXTRAL vendue sous la référence BC21, dont le rapport longueur sur diamètre est de 28. Les vis ont un diamètre de 25 millimètres (mm) et l'extrudeuse est équipée d'une filière dont le diamètre est de 4 mm.

On introduit dans la trémie d'alimentation un mélange, réalisé au tonneau, de granulés composé de 70 pour cent (%) en poids de polyéthylène (PE) commercialisé par la société FINA sous la référence FINATHÈNE 3802® et de 30 % en poids de polybutylène téphthalate (PBT) commercialisé par la société GENERAL ELECTRIC PLASTICS sous la référence VALOX 325®, Le débit de granulés introduits dans l'extrudeuse est de 5 kilogrammes par heure (kg/h).

On introduit simultanément dans la trémie d'alimentation de la machine par l'intermédiaire d'un doseur de poudre K-TRON vendu sous la référence KM-T20®, un mélange équimolaire d'acide 4 maléimido-benzoïque (AMB) et d'ARAL-

EP 0 867 476 A1

DITE GT 7071®, commercialisé par la société CIBA-GEIGY, dont l'indice d'époxyde est de 2. Le débit de poudre est de 0.2 kg/h.

Le débit total de produits introduit dans l'extrudeuse est de 5,2kg/h. La température au sein de l'extrudeuse est maintenue à 240 °C, la vitesse de rotation des vis est de 100 tours par minute (tr/min) le temps de séjour est de 1 minute. Le jonc qui sort de la filière est refroidi dans de l'eau à 25 °C. Il est granulé et séché.

Exemple 2

Cet exemple est un exemple comparatif dans lequel on prépare un mélange de PE et de PBT. On reprend la procédure décrite dans l'exemple 1 mais on introduit dans l'extrudeuse uniquement le mélange de granulés PE (70 % en poids) PBT (30 % en poids). La température de travail est de 240 °C. Le débit de granulés est de 5 kg/h et la vitesse des vis est de 100 tr/min. Le jonc qui sort de la filière est refroidi dans de l'eau à 25 °C. Il est granulé et séché.

Exemple 3

Dans cet exemple, on décrit la préparation d'un mélange de polymères selon l'invention. On reprend la procédure décrite dans l'exemple 1 mais on introduit dans l'extrudeuse un mélange, réalisé au tonneau, de granulés composé de 64 % en poids de PE, 27 % en poids de PBT et de 9 % en poids de la composition préparée dans l'exemple 1. La température de travail est de 240 °C. Le débit de granulés est de 5 kg/h et la vitesse des vis est de 100 tr/min. Le jonc qui sort de la filière est refroidi dans de l'eau à 25 °C. Il est granulé et séché.

Exemple 4

Dans cet exemple, on décrit la préparation d'un mélange de polymères selon l'invention. On reprend la procédure décrite dans l'exemple 1 mais on introduit dans l'extrudeuse un mélange, réalisé au tonneau, de granulés composé de 64 % en poids de PE, 27 % en poids de PBT et de 9 % en poids du mélange préparé dans l'exemple 3. La température de travail est de 240 °C. Le débit de granulés est de 5 kg/h et la vitesse des vis est de 100 tr/min. Le jonc qui sort de la filière est refroidi dans de l'eau à 25 °C. Il est granulé et séché.

Exemple 5

Dans cet exemple, on décrit la préparation d'une polyoléfine modifiée (produit P2) en vue de son utilisation pour la préparation de compositions de selon la présente invention. On reprend la procédure décrite dans l'exemple 1 mais on introduit dans l'extrudeuse un mélange de PE et de poudre comprenant un mélange équimolaire d'AMB et d'ARALDITE GT 7071®. Le débit de produits introduits dans l'extrudeuse est de 5,28 kg/h dont 5 kg/h de PE et 0,28 kg/h du mélange AMB-ARALDITE® et la vitesse des vis est de 100 tr/min. Le jonc qui sort de la filière est refroidi dans de l'eau à 25 °C. Il est granulé et séché.

Exemple 6

Dans cet exemple, on décrit la préparation d'une composition de polymères selon l'invention. On reprend la procédure décrite dans l'exemple 1 mais on introduit dans l'extrudeuse un mélange, réalisé au tonneau, de granulés composé de 60 % en poids de PE, 30 % en poids de Polyamide 6 (PA6) commercialisé par la société ELF ATOCHEM sous la référence ORGAMIDE RESNO® de masse moléculaire moyenne en nombre de 31 200 grammes par mole, et 10 % en poids du produit P2 préparé dans l'exemple 5. La température de travail est de 240 °C. Le débit de granulés est de 5 kg/h et la vitesse des vis est de 100 tr/min. Le jonc qui sort de la filière est refroidi dans de l'eau à 25 °C. Il est granulé et séché.

Exemple 7

Cet exemple est un exemple comparatif dans lequel on prépare un mélange de PE et de PA6. On reprend la procédure décrite dans l'exemple 1 mais on introduit dans l'extrudeuse uniquement le mélange de granulés PE (70 % en poids) PA6 (30 % en poids). La température de travail est de 240 °C. Le débit de granulés est de 5 kg/h et la vitesse des vis est de 100 tr/min. Le jonc qui sort de la filière est refroidi dans de l'eau à 25 °C. Il est granulé et séché.

Exemple 8

Dans cet exemple, on décrit la préparation d'un mélange de polymères selon l'invention. On reprend la procédure

EP 0 867 476 A1

décrise dans l'exemple 1 mais on introduit dans l'extrudeuse un mélange, réalisé au tonneau, de granulés composé de 65 % en poids de PE, 28 % en poids de PA6 et 7 % en poids du produit préparé dans l'exemple 6. La température de travail est de 240 °C. Le débit de granulés est de 5 kg/h et la vitesse des vis est de 100 tr/min. Le jonc qui sort de la filière est refroidi dans de l'eau à 25 °C. Il est granulé et séché.

5 Exemple 9

Dans cet exemple, on prépare à partir des diverses compositions ou mélanges obtenus dans les exemples précédents des éprouvettes qui seront utilisées pour la détermination des propriétés mécaniques de ces mélanges ou compositions de polymères. La réalisation des éprouvettes est effectuée à l'aide d'une presse à injection de type BILLION d'une force de fermeture de 900 kilonewton équipée d'une vis de diamètre de 38 mm. Le moule «deux empreintes» est maintenu à une température de 20 °C. Les éprouvettes de type A réalisées satisfont à la norme ISO 3167. Le tableau 1 ci-après donne les conditions de formation des éprouvettes.

15 Tableau 1

Exemple n°	Température matière (°C)	Pression de commutation (bar*)	Vitesse de la vis (tr/min)
1	237	120	150
2	238	120	150
3	236	120	150
4	237	120	150
6	243	141	80
7	244	126	80
8	244	130	80

* 1 bar est égal à 0,1 MPa.

30 Exemple 10

Dans cet exemple, on détermine la résistance aux chocs de certaines éprouvettes formées dans l'exemple 9. L'essai est réalisé selon méthode CHOC CHARPY suivant la norme ISO 179/1eA. L'énergie du pendule est de 4 Joules, la distance entre appuis est de 62 mm, les mesures sont relevées à 23 °C et 50 % d'humidité relative. Les valeurs sont notées dans le tableau 2 ci-après :

35 Tableau 2

Exemple n°	Énergie (J)	Résistance (kJ/m ²)
2	0,3	9,99
3	0,34	11,03
4	0,31	10,33
7	0,98	32
8	1,2	40,03

50 Les résultats montrent que les compositions ou les mélanges selon l'invention ont une meilleure résistance aux chocs que les mélanges de polymères de comparaison (éprouvettes obtenues à partir des produits préparés dans les exemples 2 et 7).

Exemple 11

Dans cet exemple, on détermine la résistance à la traction de certaines éprouvettes formées dans l'exemple 9. On réalise un test de traction sur une machine type INSTRON 1175 équipée d'une tête de mesure de 10^5 Newton. La valeur du module d'élasticité est donnée pour une vitesse de déplacement de la traverse de 1 mm/min. Les autres valeurs sont données pour une vitesse de déplacement de la traverse de 10 mm/min. Les valeurs mesurées sont notées dans le tableau 3 ci-après.

Tableau 3

Exemple n°	Module d'élasticité (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Déformation à la rupture (%)
1	746	12,5	55
2	651	11	54
3	673	11,1	65
4	651	12	59
6	681	23,4	61,1
7	680	21,6	18,4
8	686	23,4	26,1

5 Les résultats montrent que les compositions ou les mélanges selon l'invention ont de meilleures propriétés mécanique que les mélanges de polymères de comparaison (éprouvettes obtenues à partir des produits préparés dans les exemples 2 et 7).

10 20 Les exemples qui précèdent peuvent être répétés avec des résultats analogues en substituant les réactifs et/ou les conditions générales ou particulières décrites dans l'invention à ceux mis en œuvre dans ces exemples.

25 Au vu de la description qui précède, l'homme du métier peut aisément déterminer les caractéristiques essentielles de l'invention et, sans s'écartez de l'esprit et de la portée de celle-ci, y apporter divers changements ou modifications pour l'adapter à diverses utilisations et conditions de mise en œuvre.

Revendications

30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120 125 130 135 140 145 150 155 160 165 170 175 180 185 190 195 200 205 210 215 220 225 230 235 240 245 250 255 260 265 270 275 280 285 290 295 300 305 310 315 320 325 330 335 340 345 350 355 360 365 370 375 380 385 390 395 400 405 410 415 420 425 430 435 440 445 450 455 460 465 470 475 480 485 490 495 500 505 510 515 520 525 530 535 540 545 550 555 560 565 570 575 580 585 590 595 600 605 610 615 620 625 630 635 640 645 650 655 660 665 670 675 680 685 690 695 700 705 710 715 720 725 730 735 740 745 750 755 760 765 770 775 780 785 790 795 800 805 810 815 820 825 830 835 840 845 850 855 860 865 870 875 880 885 890 895 900 905 910 915 920 925 930 935 940 945 950 955 960 965 970 975 980 985 990 995 1000 1005 1010 1015 1020 1025 1030 1035 1040 1045 1050 1055 1060 1065 1070 1075 1080 1085 1090 1095 1100 1105 1110 1115 1120 1125 1130 1135 1140 1145 1150 1155 1160 1165 1170 1175 1180 1185 1190 1195 1200 1205 1210 1215 1220 1225 1230 1235 1240 1245 1250 1255 1260 1265 1270 1275 1280 1285 1290 1295 1300 1305 1310 1315 1320 1325 1330 1335 1340 1345 1350 1355 1360 1365 1370 1375 1380 1385 1390 1395 1400 1405 1410 1415 1420 1425 1430 1435 1440 1445 1450 1455 1460 1465 1470 1475 1480 1485 1490 1495 1500 1505 1510 1515 1520 1525 1530 1535 1540 1545 1550 1555 1560 1565 1570 1575 1580 1585 1590 1595 1600 1605 1610 1615 1620 1625 1630 1635 1640 1645 1650 1655 1660 1665 1670 1675 1680 1685 1690 1695 1700 1705 1710 1715 1720 1725 1730 1735 1740 1745 1750 1755 1760 1765 1770 1775 1780 1785 1790 1795 1800 1805 1810 1815 1820 1825 1830 1835 1840 1845 1850 1855 1860 1865 1870 1875 1880 1885 1890 1895 1900 1905 1910 1915 1920 1925 1930 1935 1940 1945 1950 1955 1960 1965 1970 1975 1980 1985 1990 1995 2000 2005 2010 2015 2020 2025 2030 2035 2040 2045 2050 2055 2060 2065 2070 2075 2080 2085 2090 2095 2100 2105 2110 2115 2120 2125 2130 2135 2140 2145 2150 2155 2160 2165 2170 2175 2180 2185 2190 2195 2200 2205 2210 2215 2220 2225 2230 2235 2240 2245 2250 2255 2260 2265 2270 2275 2280 2285 2290 2295 2300 2305 2310 2315 2320 2325 2330 2335 2340 2345 2350 2355 2360 2365 2370 2375 2380 2385 2390 2395 2400 2405 2410 2415 2420 2425 2430 2435 2440 2445 2450 2455 2460 2465 2470 2475 2480 2485 2490 2495 2500 2505 2510 2515 2520 2525 2530 2535 2540 2545 2550 2555 2560 2565 2570 2575 2580 2585 2590 2595 2600 2605 2610 2615 2620 2625 2630 2635 2640 2645 2650 2655 2660 2665 2670 2675 2680 2685 2690 2695 2700 2705 2710 2715 2720 2725 2730 2735 2740 2745 2750 2755 2760 2765 2770 2775 2780 2785 2790 2795 2800 2805 2810 2815 2820 2825 2830 2835 2840 2845 2850 2855 2860 2865 2870 2875 2880 2885 2890 2895 2900 2905 2910 2915 2920 2925 2930 2935 2940 2945 2950 2955 2960 2965 2970 2975 2980 2985 2990 2995 3000 3005 3010 3015 3020 3025 3030 3035 3040 3045 3050 3055 3060 3065 3070 3075 3080 3085 3090 3095 3100 3105 3110 3115 3120 3125 3130 3135 3140 3145 3150 3155 3160 3165 3170 3175 3180 3185 3190 3195 3200 3205 3210 3215 3220 3225 3230 3235 3240 3245 3250 3255 3260 3265 3270 3275 3280 3285 3290 3295 3300 3305 3310 3315 3320 3325 3330 3335 3340 3345 3350 3355 3360 3365 3370 3375 3380 3385 3390 3395 3400 3405 3410 3415 3420 3425 3430 3435 3440 3445 3450 3455 3460 3465 3470 3475 3480 3485 3490 3495 3500 3505 3510 3515 3520 3525 3530 3535 3540 3545 3550 3555 3560 3565 3570 3575 3580 3585 3590 3595 3600 3605 3610 3615 3620 3625 3630 3635 3640 3645 3650 3655 3660 3665 3670 3675 3680 3685 3690 3695 3700 3705 3710 3715 3720 3725 3730 3735 3740 3745 3750 3755 3760 3765 3770 3775 3780 3785 3790 3795 3800 3805 3810 3815 3820 3825 3830 3835 3840 3845 3850 3855 3860 3865 3870 3875 3880 3885 3890 3895 3900 3905 3910 3915 3920 3925 3930 3935 3940 3945 3950 3955 3960 3965 3970 3975 3980 3985 3990 3995 4000 4005 4010 4015 4020 4025 4030 4035 4040 4045 4050 4055 4060 4065 4070 4075 4080 4085 4090 4095 4100 4105 4110 4115 4120 4125 4130 4135 4140 4145 4150 4155 4160 4165 4170 4175 4180 4185 4190 4195 4200 4205 4210 4215 4220 4225 4230 4235 4240 4245 4250 4255 4260 4265 4270 4275 4280 4285 4290 4295 4300 4305 4310 4315 4320 4325 4330 4335 4340 4345 4350 4355 4360 4365 4370 4375 4380 4385 4390 4395 4400 4405 4410 4415 4420 4425 4430 4435 4440 4445 4450 4455 4460 4465 4470 4475 4480 4485 4490 4495 4500 4505 4510 4515 4520 4525 4530 4535 4540 4545 4550 4555 4560 4565 4570 4575 4580 4585 4590 4595 4600 4605 4610 4615 4620 4625 4630 4635 4640 4645 4650 4655 4660 4665 4670 4675 4680 4685 4690 4695 4700 4705 4710 4715 4720 4725 4730 4735 4740 4745 4750 4755 4760 4765 4770 4775 4780 4785 4790 4795 4800 4805 4810 4815 4820 4825 4830 4835 4840 4845 4850 4855 4860 4865 4870 4875 4880 4885 4890 4895 4900 4905 4910 4915 4920 4925 4930 4935 4940 4945 4950 4955 4960 4965 4970 4975 4980 4985 4990 4995 5000 5005 5010 5015 5020 5025 5030 5035 5040 5045 5050 5055 5060 5065 5070 5075 5080 5085 5090 5095 5100 5105 5110 5115 5120 5125 5130 5135 5140 5145 5150 5155 5160 5165 5170 5175 5180 5185 5190 5195 5200 5205 5210 5215 5220 5225 5230 5235 5240 5245 5250 5255 5260 5265 5270 5275 5280 5285 5290 5295 5300 5305 5310 5315 5320 5325 5330 5335 5340 5345 5350 5355 5360 5365 5370 5375 5380 5385 5390 5395 5400 5405 5410 5415 5420 5425 5430 5435 5440 5445 5450 5455 5460 5465 5470 5475 5480 5485 5490 5495 5500 5505 5510 5515 5520 5525 5530 5535 5540 5545 5550 5555 5560 5565 5570 5575 5580 5585 5590 5595 5600 5605 5610 5615 5620 5625 5630 5635 5640 5645 5650 5655 5660 5665 5670 5675 5680 5685 5690 5695 5700 5705 5710 5715 5720 5725 5730 5735 5740 5745 5750 5755 5760 5765 5770 5775 5780 5785 5790 5795 5800 5805 5810 5815 5820 5825 5830 5835 5840 5845 5850 5855 5860 5865 5870 5875 5880 5885 5890 5895 5900 5905 5910 5915 5920 5925 5930 5935 5940 5945 5950 5955 5960 5965 5970 5975 5980 5985 5990 5995 6000 6005 6010 6015 6020 6025 6030 6035 6040 6045 6050 6055 6060 6065 6070 6075 6080 6085 6090 6095 6100 6105 6110 6115 6120 6125 6130 6135 6140 6145 6150 6155 6160 6165 6170 6175 6180 6185 6190 6195 6200 6205 6210 6215 6220 6225 6230 6235 6240 6245 6250 6255 6260 6265 6270 6275 6280 6285 6290 6295 6300 6305 6310 6315 6320 6325 6330 6335 6340 6345 6350 6355 6360 6365 6370 6375 6380 6385 6390 6395 6400 6405 6410 6415 6420 6425 6430 6435 6440 6445 6450 6455 6460 6465 6470 6475 6480 6485 6490 6495 6500 6505 6510 6515 6520 6525 6530 6535 6540 6545 6550 6555 6560 6565 6570 6575 6580 6585 6590 6595 6600 6605 6610 6615 6620 6625 6630 6635 6640 6645 6650 6655 6660 6665 6670 6675 6680 6685 6690 6695 6700 6705 6710 6715 6720 6725 6730 6735 6740 6745 6750 6755 6760 6765 6770 6775 6780 6785 6790 6795 6800 6805 6810 6815 6820 6825 6830 6835 6840 6845 6850 6855 6860 6865 6870 6875 6880 6885 6890 6895 6900 6905 6910 6915 6920 6925 6930 6935 6940 6945 6950 6955 6960 6965 6970 6975 6980 6985 6990 6995 7000 7005 7010 7015 7020 7025 7030 7035 7040 7045 7050 7055 7060 7065 7070 7075 7080 7085 7090 7095 7100 7105 7110 7115 7120 7125 7130 7135 7140 7145 7150 7155 7160 7165 7170 7175 7180 7185 7190 7195 7200 7205 7210 7215 7220 7225 7230 7235 7240 7245 7250 7255 7260 7265 7270 7275 7280 7285 7290 7295 7300 7305 7310 7315 7320 7325 7330 7335 7340 7345 7350 7355 7360 7365 7370 7375 7380 7385 7390 7395 7400 7405 7410 7415 7420 7425 7430 7435 7440 7445 7450 7455 7460 7465 7470 7475 7480 7485 7490 7495 7500 7505 7510 7515 7520 7525 7530 7535 7540 7545 7550 7555 7560 7565 7570 7575 7580 7585 7590 7595 7600 7605 7610 7615 7620 7625 7630 7635 7640 7645 7650 7655 7660 7665 7670 7675 7680 7685 7690 7695 7700 7705 7710 7715 7720 7725 7730 7735 7740 7745 7750 7755 7760 7765 7770 7775 7780 7785 7790 7795 7800 7805 7810 7815 7820 7825 7830 7835 7840 7845 7850 7855 7860 7865 7870 7875 7880 7885 7890 7895 7900 7905 7910 7915 7920 7925 7930 7935 7940 7945 7950 7955 7960 7965 7970 7975 7980 7985 7990 7995 8000 8005 8010 8015 8020 8025 8030 8035 8040 8045 8050 8055 8060 8065 8070 8075 8080 8085 8090 8095 8100 8105 8110 8115 8120 8125 8130 8135 8140 8145 8150 8155 8160 8165 8170 8175 8180 8185 8190 8195 8200 8205 8210 8215 8220 8225 8230 8235 8240 8245 8250 8255 8260 8265 8270 8275 8280 8285 8290 8295 8300 8305 8310 8315 8320 8325 8330 8335 8340 8345 8350 8355 8360 8365 8370 8375 8380 8385 8390 8395 8400 8405 8410 8415 8420 8425 8430 8435 8440 8445 8450 8455 8460 8465 8470 8475 8480 8485 8490 8495 8500 8505 8510 8515 8520 8525 8530 8535 8540 8545 8550 8555 8560 8565 8570 8575 8580 8585 8590 8595 8600 8605 8610 8615 8620 8625 8630 8635 8640 8645 8650 8655 8660 8665 8670 8675 8680 8685 8690 8695 8700 8705 8710 8715 8720 8725 8730 8735 8740 8745 8750 8755 8760 8765 8770 8775 8780 8785 8790 8795 8800 8805 8810 8815 8820 8825 8830 8835 8840 8845 8850 8855 8860 8865 8870 8875 8880 8885 8890 8895 8900 8905 8910 8915 8920 8925 8930 8935 8940 8945 8950 8955 8960 8965 8970 8975 8980 8985 8990 8995 9000 9005 9010 9015 9020 9025 9030 9035 9040 9045 9050 9055 9060 9065 9070 9075 9080 9085 9090 9095 9100 9105 9110 9115 9120 9125 9130 9135 9140 9145 9150 9155 9160 9165 9170 9175 9180 9185 9190 9195 9200 9205 9210 9215 9220 9225 9230 9235 9240 9245 9250 9255 9260 9265 9270 9275 9280 9285 9290 9295 9300 9305 9310 9315 9320 9325 9330 9335 9340 9345 9350 9355 9360 9365 9370 9375 9380 9385 9390 9395 9400 9405 9410 9415 9420 9425 9430 9435 9440 9445 9450 9455 9460 9465 9470 9475 9480 9485 9490 9495 9500 9505 9510 9515 9520 9525 9530 9535 9540 9545 9550 9555 9560 9565 9570 9575 9580 9585 9590 9595 9600 9605 9610 9615 9620 9625 9630 9635 9640 9645 9650 9655 9660 9665 9670 9675 9680 9685 9690 9695 9700 9705 9710 9715 9720 9725 9730 9735 9740 9745 9750 9755 9760 9765 9770 9775 9780 9785 9790 9795 9800 9805 9810 9815 9820 9825 9830 9835 9840 9845 9850 9855 9860 9865 9870 9875 9880 9885 9890 9895 9900 9905 9910 9915 9920 9925 9930 9935 9940 9945 9950 9955 9960 9965 9970 9975 9980 9985 9990 9995 10000 10005 10010 10015 10020 10025 10030 10035 10040 10045 10050 10055 10060 10065 10070 10075 10080 10085 10090 10095 10100 10105 10110 10115 10120 10125 10130 10135 10140 10145 10150 10155 10160 10165 10170 10175 10180 10185 10190 10195 10200 10205 10210 10215 10220 10225 10230 10235 10240 10245 10250 10255 10260 10265 10270 10275 10280 10285 10290 10295 10300 10305 10310 10315 10320 10325 10330 10335 10340 10345 10350 10355 10360 10365 10370 10375 10380 10385 10390 10395 10400 10405 10410 10415 10420 10425 10430 10435 10440 10445 10450 10455 10460 10465 10470 10475 10480 10485 10490 10495 10500 10505 10510

9. Composition de polymères thermoplastiques selon l'une des revendications 1 à 8 dans laquelle le polymère P1 comportant au moins une fonction réactive est choisi dans le groupe formé par les polyesters.

5 10. Composition de polymères thermoplastiques selon l'une des revendications 1 à 9 dans laquelle la polyoléfine modifiée est le produit résultant de la réaction d'au moins une polyoléfine, d'au moins un composé comportant un cycle maléimide substitué sur l'azote par un groupement réactif de formule $-R-(X)_n$ dans laquelle X représente un groupement réactif, n un nombre entier positif égal ou supérieur à 1 et R est un reste comportant au moins un atome de carbone et d'au moins un polyépoxyde contenant dans sa molécule au moins deux groupes époxydes, de préférence choisi dans le groupe formé par les polyépoxydes aliphatiques, les polyépoxydes cycloaliphatiques et les polyépoxydes aromatiques et de préférence parmi les composés du groupe formé par le diglycidyléther du bis-phénol-A ou celui du bis-phénol-F, le triglycidyléther-isocyanurate, le triglycidyléther-cyanurate, le triglycidyl-cyanurate, le triglycidyl-isocyanurate ou les mélanges d'au moins deux de ces composés.

10 11. Composition selon la revendication 10 dans lequel le groupe réactif X est choisi parmi un groupe hydroxyle, un groupe carboxylique, un groupe carboxamide, un groupe halogénure d'acide carboxylique, un groupe thiol, un groupe thiocarboxylique, un groupe amino, un halogène, un groupe époxy, un groupe carboxylique estérifié dont la partie ester comporte un groupe réactif et le groupe $-R-$ est choisi parmi les groupes hydrocarbonés aliphatiques, saturés ou insaturés, substitués ou non, les groupes aromatiques substitués ou non substitués.

15 20 12. Composition selon la revendication 10 ou 11 dans lequel le groupe $-R-$ est un reste benzénique et le groupe $-X$ est en position méta ou para par rapport à l'atome d'azote et est de préférence un groupe carboxylique.

25 13. Composition de polymères thermoplastiques selon l'une des revendications 1 à 12 caractérisée en ce qu'elle est le produit obtenu par mise en contact d'une polyoléfine à l'état fondu, d'au moins un polymère comportant au moins une fonction réactive, d'au moins un composé comportant un cycle maléimide substitué sur l'azote par un groupement réactif et d'au moins un polyépoxyde contenant dans sa molécule au moins deux groupes époxydes au sein d'un mélangeur ou dans une extrudeuse.

30 35 14. Composition de polymères thermoplastiques selon l'une des revendications 1 à 12 caractérisée en ce qu'elle est le produit obtenu par mise en contact dans une étape a) d'une polyoléfine à l'état fondu, d'au moins un composé comportant un cycle maléimide substitué sur l'azote par un groupement réactif et d'au moins un polyépoxyde contenant dans sa molécule au moins deux groupes époxydes au sein d'un mélangeur ou dans une extrudeuse de manière à former un produit P4, puis dans une étape b) par mise en contact au sein d'un mélangeur ou dans une extrudeuse du produit P4 obtenu à l'étape a) avec au moins un polymère à fonction réactive.

40 15. Composition de polymères thermoplastiques selon la revendication 14 dans laquelle le produit P4 est obtenu par mise en contact dans une étape a1) d'une polyoléfine à l'état fondu avec au moins un composé comportant un cycle maléimide substitué sur l'azote par un groupement réactif au sein d'un mélangeur ou dans une extrudeuse, puis dans une étape a2) par mise en contact au sein d'un mélangeur ou dans une extrudeuse du produit issu de l'étape a1) avec au moins un polyépoxyde contenant dans sa molécule au moins deux groupes époxydes.

45 16. Mélange de polymères caractérisé en ce qu'il comprend au moins une composition selon l'une des revendications 1 à 15, et au moins un polymère P5, identique ou différent du polymère P3, choisi dans le groupe formé par les polymères et les copolymères obtenu par polymérisation d'un ou plusieurs composés oléfiniques.

50 17. Mélange selon la revendication 16 dans lequel le polymère P5 est une polyoléfine.

18. Mélange selon la revendication 17 dans lequel la polyoléfine est choisie dans le groupe formé par les polyoléfines obtenues à partir d'au moins un monomère insaturé choisi dans le groupe formé par les composés comportant une ou plusieurs insaturations et de préférence choisi dans le groupe formé par l'éthylène, le propène, les butènes et les norbornènes.

55 19. Mélange selon la revendication 16 ou 17 dans lequel la polyoléfine est un polyéthylène haute densité.

20. Mélange selon l'une des revendications 1 à 19 caractérisé en ce qu'il comprend en outre au moins un polymère P6, identique ou différent du polymère P1, comportant au moins une fonction réactive.

21. Mélange selon la revendication 20 dans lequel le polymère P6 comportant au moins une fonction réactive est

EP 0 867 476 A1

- choisi dans le groupe formé par les polyesters, les polymères à cristaux liquides, les polycarbonates, les polyamides, les polyacétals, les alcools polyvinyliques, les copolymères éthylène-alcool polyvinylique, les copolymères d'oléfines et de dérivés vinyliques fonctionnalisés.
- 5 **22.** Mélange selon la revendication 20 ou 21 dans lequel le polymère P6 comportant au moins une fonction réactive est choisi dans le groupe formé par les polyesters et les polyamides.
- 23.** Mélange selon l'une des revendications 20 à 22 dans lequel le polymère P6 comportant au moins une fonction réactive est choisi dans le groupe formé par les polyesters.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 98 40 0590

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 9618 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A18, AN 96-175787 XP002046867 & JP 08 053 591 A (HITACHI CHEM CO LTD) . 27 février 1996 * abrégé *</p> <p>---</p>	1-23	C08L101/00
A	<p>US 5 466 753 A (MARCZINKE BERND L ET AL) 14 novembre 1995 * abrégé *</p> <p>---</p>	1-23	
A	<p>DE 43 42 605 A (BUNA GMBH) 22 juin 1995 * revendication 1 *</p> <p>---</p>	1-23	
A	<p>EP 0 337 814 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 18 octobre 1989 * revendications 1,6 *</p> <p>-----</p>	1-23	
DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)			
C08L			
<p>Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications</p>			
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	
LA HAYE	3 août 1998	Schmidt, H	
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons S : membre de la même famille, document correspondant</p>			